

文章编号: 0253-2239(2006)12-1866-5

CH 分子束的强度与 CH₄/He 混合配比的关系及 CH(A²Δ) 振转温度的计算*

王霞敏 杨赛丹 陈扬骏 杨晓华

(华东师范大学物理系光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘要: 为了获得 CH 分子束及其相关特性,以氦气为载气,利用直流脉冲放电技术产生了 CH 分子束。实验记录了放电时间相对于脉冲分子束不同延时 CH 光谱信号强度的变化,放电相对延时为 460 μs 左右获得最大的信号强度。研究了在保持 CH₄/He 总气压 3 atm 和放电电压 -4 kV 不变的条件下 CH 分子束强度与不同配比的关系,建立了理论模型,对实验数据进行了理论拟合,拟合曲线与实验结果符合较好,配比为 1% (甲烷与氦的气压比为 1:99) 左右能够维持较稳定的放电现象和较强的放电强度而获得较强的 CH 自由基束流。在这一配比下对 CH (A²Δ-X²Π)(0,0) 带发射光谱进行探测和分析,获得 CH(A²Δ) 转动温度和振动温度分别为 2455 K 和 4575 K,并估计此时每个脉冲中大约包含 10¹³~10¹⁴ 个 CH 自由基。

关键词: 光谱学; CH 自由基; 超声膨胀; 温度

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

Dependence of CH Molecular Beam Intensity on Ratio of CH₄ Buffering in Helium and Vibration and Rotation Temperatures Calculation of CH(A²Δ)

Wang Xiamin Yang Saidan Chen Yangqin Yang Xiaohua

(Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Ministry of Education of China,
Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: The CH molecular beam was generated by DC pulsed discharging methane seeded in helium in the supersonic expansion to study the generation and features of CH molecular beams. The variation of the CH spectral intensity with the different time delay of discharging relative to valve opening was recorded experimentally. It is found that the most intense signal is achieved when the time delay is about 460 μs. The dependence of the spectral intensity of CH on the ratio of methane was studied at total pressure fixed at 3 atm and discharge voltage fixed at -4 kV. A theoretical model was proposed, by which the calculation agrees well with experimental results. The stable discharging process and relatively strong charging intensity result in intense CH radical beam, with a pressure ratio of CH₄ to helium about 1:99. Under the above ratio, the emission spectra of the (0,0) band in the A²Δ-X²Π system was detected and analyzed, and the vibration and rotational temperatures were determined to be about 4575 K and 2455 K, respectively. The CH number was estimated to be about 10¹³~10¹⁴ per pulse in this experimental condition.

Key words: spectroscopy; CH radical; supersonic expansion; temperature

* 国家自然科学基金(10434060,10574045)资助课题。

作者简介: 王霞敏 (1982~), 女, 浙江嘉兴人, 华东师范大学硕士研究生, 主要从事原子分子物理研究。

E-mail: ys03122035@student.ecnu.edu.cn

导师简介: 杨晓华 (1970~), 男, 江苏如皋人, 华东师范大学物理系副教授, 主要从事分子光谱及应用方面的研究。

E-mail: xhyang@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2005-12-06; 收到修改稿日期: 2006-04-15

1 引言

CH 分子广泛存在于太阳、星际大气、彗星、星际空间、火焰和爆炸中^[1~3], CH 的实验室研究, 对进一步探索星际空间和各种化学反应等具有重要的应用。同时, CH 分子为简单的极性氢化物分子, 其基态固有偶极矩高达 1.46 D, 是进行分子斯塔克 (Stark) 冷却的候选分子之一^[4], 因此, 研究其生成以及温度特性, 对于进一步分子冷却并最终实现分子玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 凝聚具有十分重要的基础意义。

CH 分子自由基于 1918 年在分析光谱时首次被指认出来成为科学家最感兴趣的自由基之一^[1]。它的发射光谱主要在可见光和近紫外区域, 由 A²Δ-X²Π, B²Σ-X²Π, C²Σ⁺-X²Π 三个有共同下态的带系组成^[2]。1922 年 Hulthen 等^[2]首次报道了对 A-X 电子跃迁的研究。1984 年 Brazier 和 Brown 测得了 A²Δ-X²Π (0,0) 带的部分转动光谱。1995 年 Zachwieja 进一步研究了 A-X 跃迁并首次观察到了 (3,3) 和 (2,3) 带^[2]。实验室获得 CH 的方法很多, 如光解离、光电离、射频放电等。本文对 CH₄/He 混合气体进行脉冲直流放电产生 CH 分子束, 探测到 A²Δ-X²Π (0,0) 带谱线, 对谱线强度与工作气体的配比关系进行了研究, 并利用 LIFBASE 程序^[5]模拟出了 CH (A²Δ) 的振动温度和转动温度。本文的结果对在脉冲直流放电条件下研究 CH 的特性具有一定的指导作用, 同时对优化实验条件, 进一步研究其他双原子氢化物有一定的基础意义。

2 实验

脉冲直流放电分子束技术^[6,7]实验装置如图 1 所示。概括地讲, 主要由真空系统、真空测量系统、进样系统、脉冲信号控制及检测系统等组成。真空系统主要由真空腔和抽真空设备组成。主腔体是一个直径为 300 mm、高为 355 mm 的圆柱型高真空腔体, 垂直于腔体轴线方向有一个观察窗口和一个荧光收集窗口, 以及其它 6 个窗口, 本实验只利用前两个窗口。腔体真空由一台转速为 450 r/s 抽速为 600 L/s 的分子泵和一台抽速为 8 L/s 的机械泵获得, 极限真空可达 5×10^{-5} Pa。进样系统主要由脉冲阀和脉冲放电装置组成。其中喷嘴内孔直径为 0.5 mm, 放电电极为圆环形不锈钢, 内外直径分别为 4 mm 和 16 mm, 厚 3 mm, 两电极间距 1 mm, 嵌

入用聚四氟乙烯制成的绝缘架中, 固定在喷嘴下方 13 mm 处。喷嘴与电极作为一个整体, 可以实现上下整体移动, 便于观察窗口观测及光路调节。气体样品经过脉冲阀喷出, 脉冲束在流经放电电极时在电极两端加上脉冲高压, 使样品分子放电电离。信号检测系统主要由双透镜荧光收集系统、单色仪、光电倍增管 (PMT)、信号积分平均器 (Boxcar)、和计算机组成。气体脉冲放电产生的荧光由荧光收集系统收集, 经单色仪分光后, 由光电倍增管探测, 实验中设置 PMT 负高压为 1000 V。探测信号经 Boxcar 检测后送入计算机处理, Boxcar 采样点为 10 个, 门宽 10 μs。

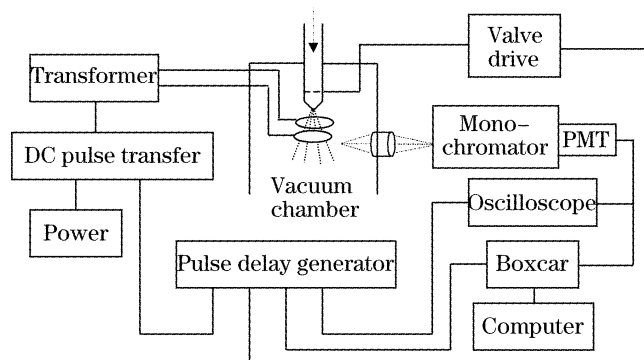


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of experiment

实验中要求脉冲阀、放电、荧光信号探测同步, 因此采用五通道脉冲延时发生器控制各路时序。实验主要参量设置如表 1 所示。其中, 放电时间的延时和 Boxcar 的延时是指相对于主通道脉冲阀而言。由于脉冲分子束放电实验中, 不同时刻脉冲束的压力不同, 因此放电时间相对于整个脉冲束的位置很关键。如图 2 所示为放电时间相对于脉冲束的不同延时探测到的信号强度的变化。从图中可以看出, 放电延时在 460 μs 左右获得最大的信号强度。

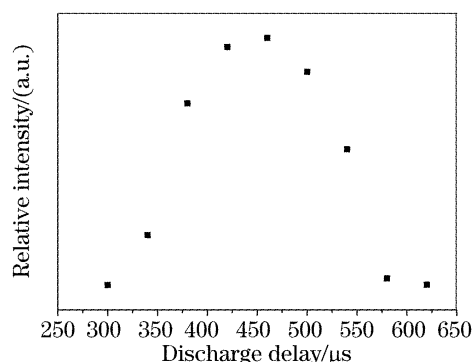


图 2 CH 信号强度随直流放电延时的变化关系

Fig. 2 Dependence of CH signal intensity on the delay of discharging relative to valve opening

表 1 实验主要参量值

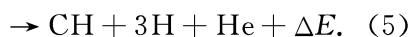
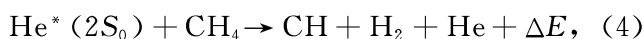
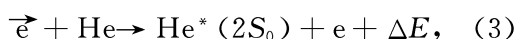
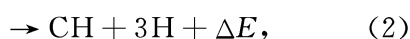
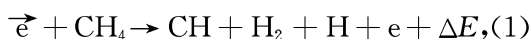
Table 1 Main parameters of the experiment

	Valve	Discharge	Boxcar
Delay / μs	0	460	480
Width / μs	200	480	10
Repetition rate /Hz		10	
Discharge voltage /V		-4000	

3 结果与讨论

3.1 谱线强度与配比的关系

CH 形成的可能通道主要由以下(1)~(5)描述^[8,9],其中 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}(A^2\Delta)$ 的解离能约为 15 eV^[10],亚稳态氦的势能为 20 eV, \vec{e} 表示高能电子, e 表示零能电子。



由于实验混合气体中含有大量的缓冲气体氦气,电子直接与甲烷的碰撞几率很小,同时,亚稳态的氦与甲烷的碰撞截面大于电子与甲烷的碰撞截面,因而 CH_4 解离为 CH 主要为彭宁(Penning)解离过程,即可忽略过程(1),(2)对生成 CH 的贡献。

假设在电场方向上:

1) 每两次激发碰撞之间,电子的能量从零开始,每次电子发生碰撞时,损失全部动能;

2) 电子动能等于或大于氦亚稳激发电位时,碰撞激发的平均概率为 η , $0 < \eta \leq 1$; 电子动能小于氦亚稳激发电位时,碰撞激发的概率为 0。

根据以上两个假设^[8,11],要使 He 激发到亚稳态,

电子从电场中获得的能量要大于或等于 He 亚稳激发电位 V_m ,亚稳态 He 的能量要大于或等于 CH_4 解离电位 V_r ,才能使 CH_4 解离生成 $\text{CH}(A^2\Delta)$,因此产生亚稳态 $\text{He}(2S_0)$ 的必要条件^[8,11]为

$$eE\lambda_e = eV_m, (6)$$

其中 E 为电极间电场强度,近似为均匀电场。因此要激发氦到亚稳态,电子所必需的最小自由程可近似表示为

$$\lambda_{\min} = V_m/E, (7)$$

又

$$m/m_0 = \exp(-\lambda_{\min}/\bar{\lambda}_e), (8)$$

$\bar{\lambda}_e$ 为电子在电场方向的平均自由程, m_0 是单位长度内自由程的总数, m 是自由程大于或等于 λ_{\min} 的数目。因 $m_0 \bar{\lambda}_e = 1$, 则

$$m = \frac{1}{\bar{\lambda}_e} \left(-\frac{\lambda_{\min}}{\bar{\lambda}_e} \right). (9)$$

用 q 表示 CH_4 的百分含量, p 表示 CH_4/He 的总气压, r_1, r_2 为 He 和 CH_4 的有效半径, $r_1 = 1.33 \times 10^{-10}$ m, $r_2 = 1.62 \times 10^{-10}$ m, $\sigma_1 = \pi r_1^2, \sigma_2 = \pi r_2^2$ 为 He 和 CH_4 有效碰撞截面。 m 个自由程中电子与 He 碰撞的概率为 $\frac{(1-q)\sigma_1}{(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2}$, 则单位长度内电子与 He 碰撞自由程大于或等于 λ_{\min} 的数目为

$$m_1 = \frac{(1-q)\sigma_1}{(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2} \frac{1}{\bar{\lambda}_e} \exp\left(-\frac{\lambda_{\min}}{\bar{\lambda}_e}\right), (10)$$

以 T 表示电子温度,电子在电场方向的平均自由程

$$\bar{\lambda}_e = \frac{kT}{\sqrt{2}[(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2]}, (11)$$

于是,电子在单位长度内与 He 碰撞生成 $\text{He}^*(2S_0)$ 的激发系数

$$\mu = \eta \frac{\sqrt{2}p(1-q)\sigma_1}{kT} \exp\left\{-\frac{\sqrt{2}V_m p[(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2]}{EkT}\right\}, (12)$$

$\text{He}^*(2S_0)$ 与 CH_4 碰撞生成 CH 的过程中,设在 $\text{He}^*(2S_0)$ 的寿命内的平均碰撞次数为 ξ , 而 $\text{He}^*(2S_0)$ 与 CH_4 的碰撞概率为 $\frac{q\pi(r_1+r_2)^2}{4(1-q)\sigma_1 + q\pi(r_1+r_2)^2}$, 因此彭宁解离系数表示为

$$S = \frac{\xi\eta q\pi(r_1+r_2)^2}{4(1-q)\sigma_1 + q\pi(r_1+r_2)^2} \frac{\sqrt{2}p(1-q)\sigma_1}{kT} \exp\left\{-\frac{\sqrt{2}V_m p[(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2]}{EkT}\right\}, (13)$$

实验中保持 CH_4/He 总气压和电极间电压恒定,分别为 3.03×10^5 Pa 和 -4 kV, 因此可以认为放电区域的电子数浓度 N 为一常数。故通过长度为 d 的 CH 的粒子数浓度为 $n = NSd$ 。因此,CH 的谱线强度

$$I \propto \frac{N\xi\eta dq\pi(r_1+r_2)^2}{4(1-q)\sigma_1 + q\pi(r_1+r_2)^2} \frac{\sqrt{2}p(1-q)\sigma_1}{kT} \exp\left\{-\frac{\sqrt{2}V_m p[(1-q)\sigma_1 + q\sigma_2]}{EkT}\right\}, (14)$$

即谱线强度为混合气体配比的函数,图 3 给出了实验中 CH 谱线强度随混合气体配比的变化关系。

实验发现工作气体与缓冲气体的配比对放电是否稳定及放电强度影响很大。反复实验证明,在其他实验条件不变的情况下,甲烷在混合气体中的含量存在一较小范围的最佳条件,该条件下能够维持较稳定的放电而获得较大的 CH 浓度。

图 3 所示为混合气压 3.03×10^5 Pa、电磁阀门宽 200 μs、放电电压 -4 kV、放电时间 100 μs 保持不变时,谱线强度随 CH₄ 含量的变化关系图,图中各方块点为实验观测值,曲线为依据(14)式的理论拟合结果(将 $N\xi\eta$ 归并为一个常数,除电子温度 T 外,其他均为已知值,因此实际拟合参量为两个)。

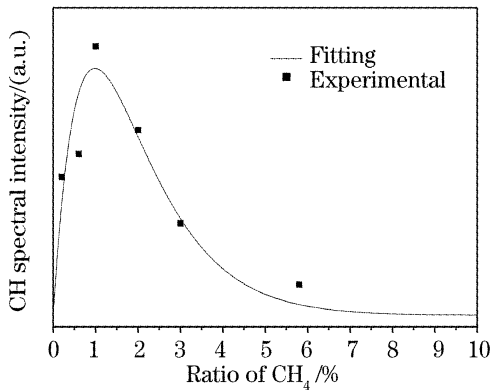


图 3 谱线强度随配比的变化关系图

Fig. 3 CH spectral intensity versus ratio of CH₄ buffering in helium

可以看出,实验数据与理论曲线符合较好,实验中光谱强度随着 CH₄/He 的配比变化呈先迅速增大后缓慢减小的趋势,谱线强度在甲烷含量约为 1% 达到极大值,即实验最佳配比在 1% 左右。在此基础上,我们对 CH 信号进行了有效的探测。

本实验采用发射光谱的观察方法,难以对 CH 的绝对浓度进行准确的标定。即使可以标定,也仅仅是获得 CH 电子激发态的浓度,而实际 CH 大都处于电子基态。要绝对地测量 CH 分子浓度,激光感应荧光(LIF)方法,是一种较好的实验测量方法^[6]。它采用强激光将 CH 分子饱和激发到激发态,然后对其荧光进行光子计数,考虑量子效率,即可获得 CH 的绝对粒子数。依据与文献^[6]类似的放电条件,我们估计实验中 CH 分子的解离度在 0.1%~1% 之间,也就是说,在我们最佳实验条件下,每个脉冲所包含的 CH 分子数大约为 $10^{13} \sim 10^{14}$ 。

3.2 振动温度与转动温度的测量

根据分子光谱理论,发射光谱中,谱线强度正比于上能级的粒子数及爱因斯坦(Einstein)发射系数^[5,12],即

$$I_{v'J'}^{v''J''} \propto N_{v'J'} A_{v'J'}^{v''J''}, \quad (15)$$

其中粒子的振动和转动的布居服从玻尔兹曼(Boltzmann)分布^[5]

$$N_{v,J} = N_0 \cdot f_B(v,J) = N_0 \cdot \frac{\exp[-E_v(v)/(kT_{\text{vib}})] \cdot (2J+1) \cdot \exp[-E(J)/(kT_{\text{rot}})]}{Q_{\text{vib}}(T_{\text{vib}}) \cdot Q_{\text{rot}}(T_{\text{rot}}) \cdot Q_{\text{elec}}(T_{\text{elec}})}, \quad (16)$$

这里 N_0 为总粒子数, $f_B(v,J)$ 为玻尔兹曼函数,分子的振动温度、转动温度、电子温度分别为 T_{vib} , T_{rot} , T_{elec} ; 并假设分子的电子、振动、转动之间相互独立,则其配分函数可以写成振动配分函数 $Q_{\text{vib}}(T_{\text{vib}})$, 转动配分函数 $Q_{\text{rot}}(T_{\text{rot}})$, 电子配分函数 $Q_{\text{elec}}(T_{\text{elec}})$ 的乘积。爱因斯坦发射系数

$$A_{v'J'}^{v''J''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \cdot \frac{p_{v'J'}^{v''J''} S_{J'}^{J''} (\nu_{v'J'}^{v''J''})^3}{2J'+1}, \quad (17)$$

式中 ν 为振动频率, $S_{J'}^{J''}$ 为转动谱线强度, $p_{v'J'}^{v''J''}$ 为振转跃迁概率:

$$p_{v'J'}^{v''J''} = \left| \int \Psi_{v'J'}(r) \text{Re}(r) \Psi_{v''J''} dr \right|^2, \quad (18)$$

波函数 ψ 可由 RKR 势能曲线计算, $\text{Re}(r)$ 为电子跃迁偶极矩。

可见,当分子内各自由度达到平衡时,一个振动带内的谱线相对强度与振动温度和转动温度有关。因此,可以通过测量转动及振动谱线的强度分布来获得振转温度。

受到单色仪分辨力的影响,本实验没有实现光谱的转动分辨。因此,无法采用转动谱线强度的玻尔兹曼分布来计算转动温度。图 4 中给出了中等分辨情况下 CH(A²Δ-X²Π)(0,0) 带的发射光谱,其中实线为实验结果,虚线为理论曲线。理论曲线来自 Jorge Luque 和 David R. Crosley 编写的

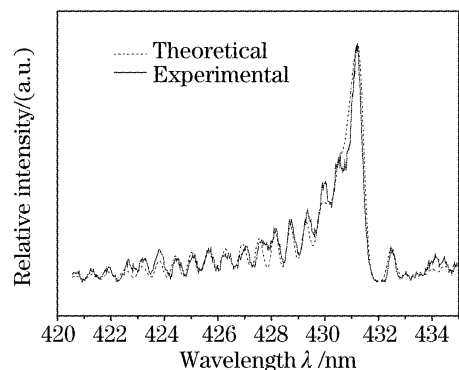


图 4 CH(A²Δ-X²Π)(0,0) 带发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of CH(A²Δ-X²Π)(0,0) band

LIFBASE(version 2.0.53)程序^[5]。因此,可以得到较为精确的激发态的振动温度与转动温度。详细的计算过程及操作过程可参见文献[3,5]。

本实验条件下,通过探测 CH($A^2\Delta-X^2\Pi$)发射光谱获得的 CH($A^2\Delta$)振动温度 $T_{\text{vib}}=4575$ K,转动温度 $T_{\text{rot}}=2455$ K。需要指出的是,这里获得的温度是 CH 电子激发态的温度,而非 CH(基态)温度。实际,CH 的温度要远低于激发态的温度。此外,由于实验采用放电的方式,以及绝缘架聚四氟乙烯对分子束的束缚,分子束的形成不再是等熵绝热过程。同时,放电过程中存在加热效应,使得转动温度升高。并且,放电时间越长,加热效应越明显。为实现超声分子束系统中脉冲放电条件下获得较低转动温度的自由基分子,用于进一步的分子冷却、转动简化光谱及冷化学等研究,可以对放电电极进行精密设计,使喷出的气体能够实现自由膨胀,充分冷却,并辅以电子发射源,降低放电点火电压,缩短放电持续时间,可以获得几 K 温度下的自由基分子^[6]。

4 结 论

利用彭宁解离效应,以 He 为载气对 CH₄ 进行脉冲放电产生 CH 分子束,通过测量不同放电延时的光谱强度,获得了最佳延时条件。研究了 CH($A^2\Delta-X^2\Pi$)(0,0)带谱线强度与混合气体配比之间的关系,根据气体放电理论很好地解释了实验结果,由此获得了最强的 CH 自由基束流。此外,在我们实验条件下,测得 CH($A^2\Delta$)振动温度为 4575 K,转动温度为 2455 K。

参 考 文 献

1 Zachwieja M.. New Investigations of the $A^2\Delta-X^2\Pi$ band system in the CH radical and a new reduction of the vibration-

- rotation spectrum of CH from the ATMOS spectra[J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**: 285~309
- 2 Kalemou A., Mavridis A.. An accurate description of the ground and excited states of CH[J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(21): 9536~9547
- 3 Luque J., Crosley D. R.. Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. I. $A^2\Delta-X^2\Pi$ system [J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(6): 2146~2155
- 4 Bethlem H. L., Cromptoets F. M. H., Jongma R. T. *et al.*. Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric field[J]. *Phys. Rev. A*, 2002, **65**(5): 053416-1~053416-20
- 5 Luque J., Crosley D. R.. LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.0.53). *SRI International Report MP 99-009*, 1999
- 6 Lewandowski H. J., Hudson Eric R., Bochinski J. R. *et al.*. A pulsed, low-temperature beam of supersonically cooled free radical OH molecules[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **395**: 53~57
- 7 Zhang Xianyi, Kan Ruifeng, Kong Xianglei *et al.*. A molecular beam apparatus for production and detection of transient species by pulsed DC discharge[J]. *Chin. J. Spectroscopy Laboratory*, 2004, **21**(4): 722~6 (in Chinese)
张先炊, 阚瑞峰, 孔祥蕾 等. 一套产生瞬态物种的脉冲放电及其光谱探测的分子束装置[J]. *光谱实验室*, 2004, **21**(4): 722~726
- 8 Gong Tianlin, Yang Xiaohua, Li Hongbing *et al.*. Dependence of the molecular ionic spectral intensity on the pressure of mother molecules[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(2): 418~21 (in Chinese)
龚天林, 杨晓华, 李红兵 等. 分子离子光谱强度与母体分子气体压强的关系[J]. *物理学报*, 2004, **53**(2): 418~421
- 9 Kirikov A. V., Ryzhov V. V., Suslov A. I.. Kinetics of free radicals in the plasma of a spark discharge in methane [J]. *Technol. Phys. Lett.*, 1999, **25**(10): 794~795
- 10 Prince J. F., Collins C. B., Robertson W. W.. Spectra excited in an argon afterglow [J]. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**(9): 2619~2626
- 11 Gao Shuxiang, Chen Zongzhu. *Gaseous Conduction* [M]. Nanjing: Nanjing Institute of Technology Press, 1988. 167~222 (in Chinese)
高树香, 陈宗柱. 气体导电 [M]. 南京: 南京工学院出版社, 1988. 167~222
- 12 Herzberg G.. *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules* [M]. Wang Dingchang transl. Beijing: Science Press, 1983. 110~162 (in Chinese)
赫兹堡. 分子光谱与分子结构(第一卷)双原子分子光谱 [M]. 王鼎昌译. 北京: 科学出版社, 1983. 110~162